

FORMACIÓN DE MICROPARTÍCULAS EN CO₂ SUPERCRÍTICO. EFECTO DEL GRADO DE SATURACIÓN Y TAMAÑO DE BOQUILLA

C. H. Ortiz Estrada^{(1)*}, J. G. Santoyo Arreola⁽¹⁾, G. Luna Bárcenas⁽²⁾, J. F. J. Alvarado⁽³⁾

⁽¹⁾ Dpto. de Ing. y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Reforma # 880, Lomas de Santa Fe, 01210, México, D.F. e-mail. ciro.ortiz@uia.mx

⁽²⁾ Dpto. de Materiales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV-IPN) Unidad Querétaro;

⁽³⁾ Dpto. de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya

INTRODUCCIÓN

La tecnología supercrítica genera procesos alternativos dentro de la industria química los cuales datan de varias décadas atrás, su utilidad proviene del hecho que los fluidos supercríticos tienen una difusividad relativamente alta que favorece el mezclado, así como alta densidad permitiendo solubilidades favorables. Además de la capacidad de disolver selectivamente sustancias variando parámetros termodinámicos como la presión y la temperatura es también una razón de su aplicación en procesos químicos, ejemplos: extracción de cafeína¹³, extracción de agentes activos¹⁸, preparación de partículas finas de pigmentos y partículas y fibras de polímeros en el área de materiales^{12,14}.

Especialmente el dióxido de carbono supercrítico (CO₂SC) ha sido utilizado en la industria textil, de embalaje y farmacéuticas⁷, donde se requiere tener un control en la distribución del tamaño de partícula y una alta calidad del producto⁹. Las técnicas de formación de partículas con CO₂SC permiten la formación de micro-partículas con una distribución del tamaño muy estrecha y un producto libre de solvente^{3,5} a temperaturas bajas evitando la degradación térmica del producto¹. Una aplicación potencial del CO₂SC es el procesamiento de polímeros fluorados, que se encuentran dentro de una nueva clase de materiales, debido a su baja tensión superficial estos polímeros tienen aplicaciones tan diversas ya sea como protectores de equipo eléctrico o mecánico o en las nuevas telas a prueba de líquidos⁶.

La gran ventaja de los fluidos supercríticos en la formación de micro-partículas es la posibilidad de producir fases sólidas con una morfología única a condiciones de operación moderadas^{1,2,4,7,15,17}. Una técnica empleada es la expansión rápida de una solución supercrítica RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solution), el polímero es disuelto en un solvente comprimido que se encuentra en el estado líquido cerca del punto crítico o supercrítico; la solución resultante se calienta hasta la temperatura de operación deseada y se expande desde una alta presión a través de un orificio de diámetro fino o un capilar a la presión ambiente, causando que el polímero precipite de la solución. Esta expansión ocurre en tiempos de residencia del orden de 10⁻⁵ s, lo que da lugar a productos con morfologías únicas, tales como microesferas, dendritas y fibras^{15,17}. El requisito para aplicar esta técnica es que el material sea soluble en el fluido supercrítico, por lo que los polímeros de mayor investigación para RESS son aquellos con una alta solubilidad en CO₂SC tales como los polímeros fluorados y los siloxanos.

Se reporta que la morfología de las partículas son función del grado de saturación de la solución, la concentración del polímero y el diámetro de boquilla^{7,8,11,16}, sin embargo no se han realizado estudios donde se evalúen de manera amplia el efecto de estas variables en su conjunto.

En este trabajo se analiza el proceso de formación de partículas por RESS, partiendo del grado de saturación de una solución de polímero fluorado soluble en CO₂SC y el efecto del diámetro de la boquilla de expansión en la morfología y tamaño de las partículas utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM). Para conocer la saturación de la solución es necesario realizar evaluaciones experimentales de solubilidad del polímero a fin de fijar las condiciones de estudio, éstos se han realizado en estudios previos por los autores^{15,16}.

METODOLOGÍA

El polímero fluorado utilizado es el Poli(1H,1H-Dehidrofluorooctil Metacrilato) (PFOMA). Los resultados de solubilidad, las condiciones de equilibrio, la aplicación de la técnica RESS, el procedimiento y equipo experimental han sido descritos previamente por los autores^{15,16}.

El experimento consistió en preparar soluciones de PFOMA en CO₂ a diferentes grados de saturación (homogénea, saturada y sobre-saturada) a diferentes temperaturas y concentraciones. La solución es mantenida durante 4-5 hs para asegurar su estabilidad y posteriormente expandida abruptamente a través de una boquilla hacia receptor acondicionado para capturar las partículas re-cristalizadas, éstas son analizadas por SEM para determinar su morfología y tamaño.

Las condiciones estudiadas son: 30-60°C, 1 y 5% peso de PFOMA, 130-794 µm de diámetro de boquilla. La presión: homogénea (presión 30-40 bar arriba del punto de nube); saturación (presión del punto de nube) y sobre-saturada (presión 25-35 bar abajo del punto de nube).

RESULTADOS

Efecto del grado de saturación: La figura 1 presenta el efecto del grado de saturación de la solución de PFOMA en CO₂SC a 40°C y concentración de 1% de polímero. Se observa claramente que la estabilidad de la solución influye fuertemente en la morfología y tamaño de partícula, obteniéndose morfologías esféricas cuando la solución se encuentra y partículas amorfas en soluciones sobresaturadas. El tamaño de partícula al igual está influenciado por el grado de saturación, ya que presentan tamaños con distribución uniforme (menores a 1 µm) en soluciones homogéneas y distribución amplia y formas irregulares conforme se llega a la saturación y sobre-saturación.

La figura 2 resume el comportamiento gráfico general a diferentes temperaturas y concentraciones. Es evidente que el tamaño de partícula junto con la morfología se ven beneficiadas cuando la solución se mantiene homogénea, cambiando abruptamente a soluciones saturadas y sobre-saturadas donde el tamaño de partícula se incrementa desde 0.5 µm (solución homogénea) hasta 1.2 µm (sobre-saturada).

Blasig et al.⁷ reportan que el grado de saturación y la concentración tienen un efecto directo sobre la morfología y tamaño de partícula, obteniendo formas esféricas, diámetros pequeños y uniformes a bajas concentraciones en soluciones homogéneas; y para soluciones sobre-saturadas y alta concentración se forman fibras de formas irregulares. En el presente trabajo no se observaron formación de fibras provocado por la sobre-saturación de la solución.

Efecto de diámetro de boquilla: En la figura 3 se muestran micrografías del PFOMA a diferentes diámetros de boquilla para una solución al 1%, 40°C y condiciones homogéneas. Se observa un efecto significativo sobre el diámetro y distribución de tamaño de partícula en relación al diámetro de boquilla, aún cuando se forman partículas esféricas la boquilla tiene una mayor influencia, ya que a menor diámetro las micropartículas del polímero son de menor tamaño (menores a 1 µm para un diámetro de 130 µm) y distribución uniforme; conforme se incrementa el diámetro las partículas tienden a ser irregulares y amplia distribución (1-3 µm).

Este comportamiento se presenta en la figura 4 para concentraciones del 1% y 5% peso de PFOMA en la solución a diferentes temperaturas y en solución homogénea en todos los casos. Se observa la tendencia en el incremento del tamaño de partícula con el diámetro de la boquilla, independiente de la temperatura. Para 1% se obtienen micropartículas de tamaño nanométrico de 250-350 nm para boquillas de 100-200 µm hasta 400-650 nm para boquillas de 500 µm. Resultados similares se obtienen al 5% con incremento en el tamaño de partícula en una relación similar al caso de 1%, desde 300-500 nm para boquillas de 100-200 µm, 700-800 nm a boquillas de 500 µm hasta 1.2-1.8 µm a boquillas de 800 µm. Se observa la formación de nanopartículas a

menores concentraciones, este comportamiento puede ser debido a que la nucleación de las partículas de polímero se realiza con un crecimiento de su tamaño provocado por una mayor densidad de partículas precipitadas (mayores concentraciones) durante la expansión, que lleva a morfologías y tamaños irregulares conforme la concentración se incrementa, en un trabajo anterior¹⁷ se observó que arriba del 10% la morfología y tamaño se ven fuertemente afectados.

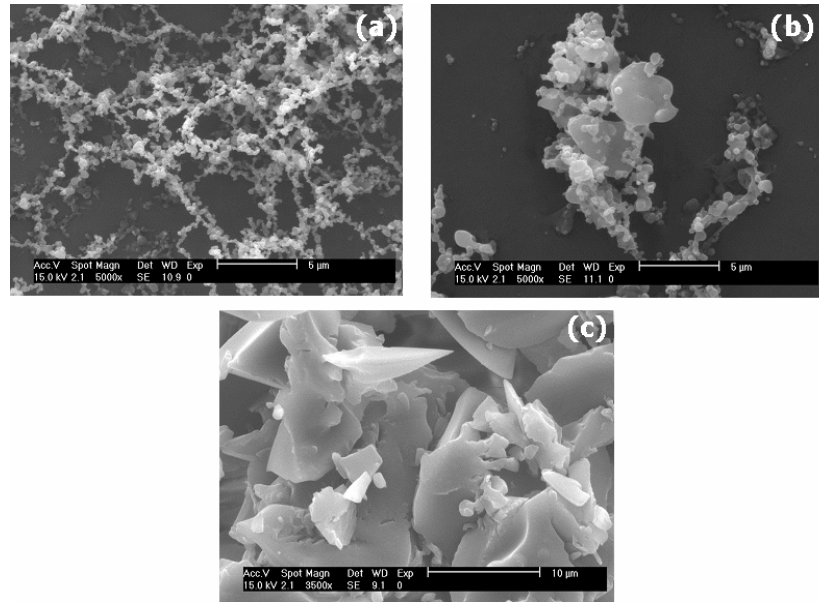


Figura 1. Morfología de las partículas como efecto de la variación del grado de saturación. (a) homogéneo: $P_{\text{sat}} + 45$ bar; (b) saturado: P_{sat} ; (c) sobre-saturado: $P_{\text{sat}} - 35$ bar

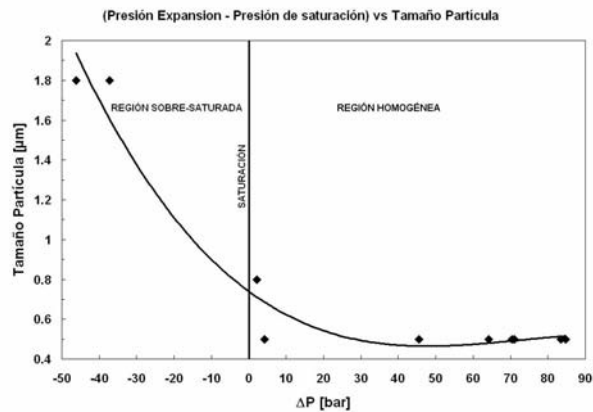


Figura 2. Efecto del tamaño de partícula por la variación de la solubilidad en la solución de PFOMA en CO_2SC

La temperatura tiene una ligera influencia en el tamaño de partícula (figura 5), su efecto no es tan significativo como el grado de saturación y diámetro de la boquilla. Los resultados no muestran una clara tendencia sobre el tamaño de partícula, los cambios son mínimos, por ejemplo a una concentración del 1% a 500 μm el tamaño de partícula se mantiene entre 400-700 nm con un comportamiento irregular con respecto a la temperatura. Estos resultados son congruentes con los reportados en la literatura^{8,16}, donde muestran un efecto mínimo de la temperatura con el tamaño de partícula.

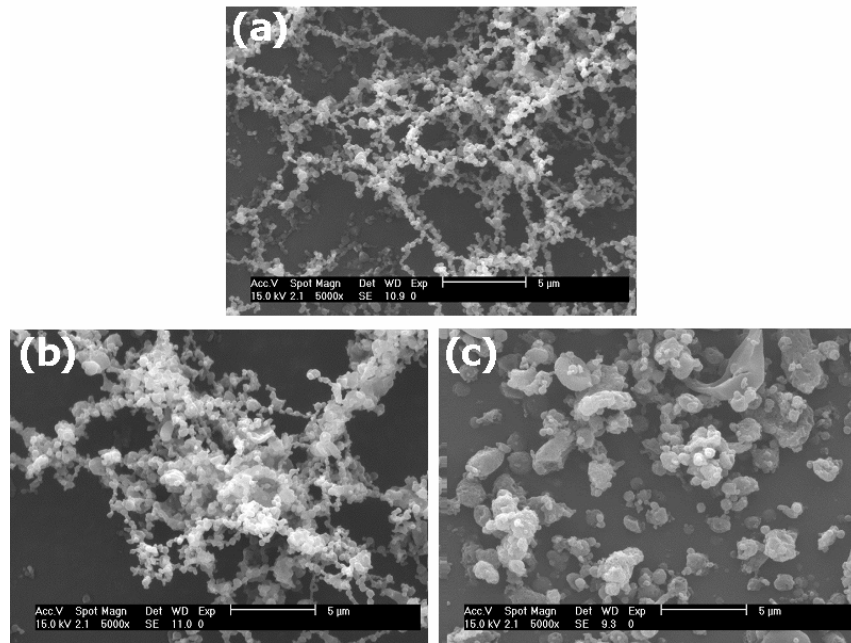


Figura 3. Morfología de las partículas como efecto del diámetro de boquilla. (a) 130 μm ; (b) 250 μm ; (c) 794 μm

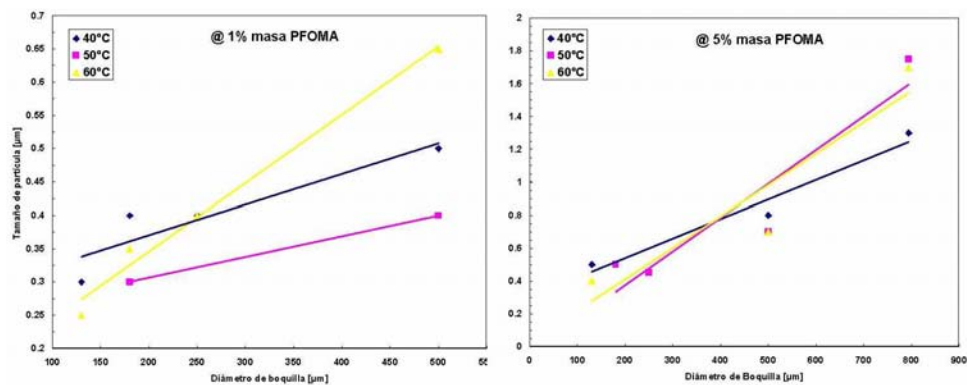


Figura 4. Tamaño de partícula en función del diámetro de boquilla a diferentes temperaturas y concentraciones

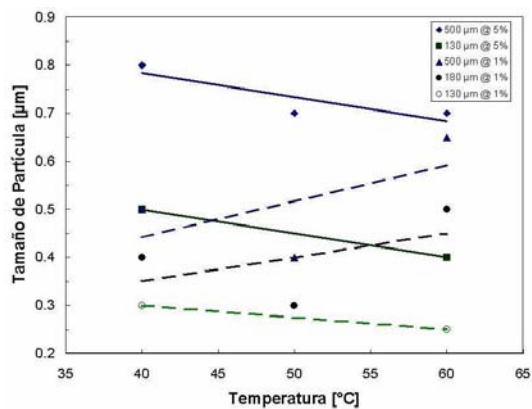


Figura 5. Tamaño de partícula en función de la temperatura a diferentes diámetros de boquilla y concentraciones (línea punteada corresponde a una concentración del 1% y continua 5%)

CONCLUSIONES

El grado de saturación de la solución es un parámetro fundamental en el control de la morfología de las partículas, siendo necesario mantener una solución homogénea por arriba de su presión de saturación. El fenómeno de formación de las partículas se debe a una rápida precipitación y nucleación durante la gasificación del CO₂ llevado a cabo en la boquilla, esto mismo se observa en soluciones sobre-saturadas, solo que el proceso de expansión provoca una nucleación y crecimiento mucho más abrupta con mayores tamaños de partículas y diversas morfologías.

El tamaño de partícula y su distribución se encuentran en relación directa con el diámetro de boquilla y la concentración. Los resultados muestran que se pueden obtener partículas esféricas y definidas de tamaño nanométrico cuando se utilizan concentraciones bajas en soluciones homogéneas y diámetros de boquillas pequeños, donde el proceso de nucleación y crecimiento de la partícula es controlado reduciéndose los efectos provocados por la densidad de partículas durante la expansión favoreciendo el mecanismo de coagulación uniforme tal como es analizado por Franklin et al.¹¹, demostraron por modelación numérica, que tanto el diámetro de la boquilla como la concentración influyen en el tamaño de partícula a partir de una solución homogénea.

Se ha demostrado que con la técnica RESS se puede controlar la morfología, tamaño y distribución de las partículas nanométricas de importancia en el conocimiento de la tecnología de nuevos materiales.

REFERENCIAS

1. Alessi P.; Cortesi A.; Kikic I.; Foster N. R.; Macnaughton S. J.; Colombo I. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 4718.
2. Aniedobe N. E.; Thies M. C. *Macromol.* 1997, 30, 2792
3. Badens E.; Magnan G.; Charbit G. *Biotechnol Bioeng.* 2001, 72, 194.
4. Banks, R.E. **Organofluorine Chemistry: Principles and Comercial Applications**. Plenum Press. New York. 1994.
5. Benedetti L.; Bertucco A.; Pallado P. *Biotech. Bioeng.* 1997, 53, 232.
6. Bennett M.K.; Zisman W.A. *J. Phys. Chem.* 1962, 66, 1207.
7. Blasig A.; Shi C.; Enick R. M.; Thies M. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 4976
8. Chernyak Y.; Henon F.; Harris R. B.; Gould R. D.; Franklin R. K.; Edwards J. R.; DeSimone J. M.; Carbonell R. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 6118.
9. Elvassore N.; Parton T.; Bertucco A.; Di Noto V., *AIChE J.* 2003, 49, 859.
10. Enwicht A.; Girreser U.; Müller B. W. *Int. J. Pharma.* 1999, 185, 61.
11. Franklin R. K.; Edwards J. R.; Chernyak Y.; Gould R. D.; Henon F.; Carbonell R. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 6127.
12. Gao Y.; Tshomba K. M.; Yi-Feng S.; Wei-Kang Y. *J. Supercritical Fluids* 1998, 13, 369.
13. Rahoma R. M.; Saldaña D. A. M.; Mazzafera P. *Ind. Eng. Chem.* 2002, 41, 6751.
14. Kook Y. P.; Curtis W. C.; Roberts B. C. *Ind. Eng. Chem.* 2002, 41, 1504.
15. Santoyo J.; Luna G.; Alvarado J.; Ortiz C. en XXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, México, 2004, CD.
16. Santoyo J.; Macías S.; Luna G.; Alvarado J.; Ortiz C. en XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Acapulco, México, 2005, CD.
17. Tomasko D. L.; Li H.; Liu D.; Han X.; Wingert M. J.; Lee L. J.; Koelling K. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 6431
18. Chun Y.; Xu Y.-R.; Yao W.-X. *J. Agr. Food Chem.*, 2002, 50, 846.